

31904S-AE. A17-E13. SIEI, 14-10-69.
 DT-951632, S19.
 Siemens AG. *DT-1951632-Q.
 A61, wihekl.
 C08f-29/02 (06-05-71)...
 DIPHthalIMIDE NUCLEATING AGENTS FOR
 POLYOLEFINS...

A4-G1B, A8-M.

2 143

PREFERRED

(I) is N, N'-ethylene-di(tetrachlorophthalimide).

ADVANTAGE

(I) produce fine crystalline structures with increased degree of crystallisation. Products are heat-stable, show no shrinkage zones, have improved mechanical strength and electrical properties.

PREPARATION

By reacting 2 moles phthalic acid (or nuclear subst. phthalic anhydride) with 1 mole diamine in isopropanol or glacial acetic acid at raised temp.

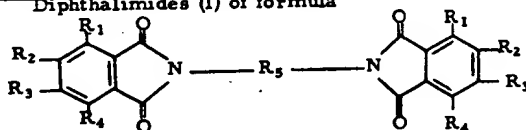
EXAMPLE

Plasticised isotactic polypropylene is kneaded with 0.5% (I) at 180°C, and processed to films. Fine crystalline structures are obtained with fast rates of crystallisation.

ADD TO 1935239

NEW

Diphthalimides (I) of formula



(where R₁ to R₄ are H, halogen, alkyl or alkylene and R₅ is alkylene with at least 2(CH₂)gps, cycloalkylene or arylene) are used as N-subst. aromatic carboxylic acid imide additives to produce stable fine crystalline structures in solid partially crystalline polyolefines.

31904S

⑥

Int. Cl.:

C 08 f, 29/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

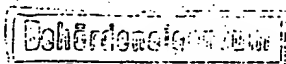
DEUTSCHES PATENTAMT



⑤

Deutsche Kl.:

39 b4, 29/02



⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1951 632

Aktenzeichen: P 19 51 632.6

Anmeldetag: 14. Oktober 1969

Offenlegungstag: 6. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤

Bezeichnung:

Verfahren zum Herstellen stabiler, feinkristalliner Gefüge in festen partiell kristallinen Polyolefinen

⑥

Zusatz zu: —

⑦

Ausscheidung aus: —

⑧

Anmelder:

Siemens AG, Berlin und München, 8000 München

Vertreter: —

⑨

Als Erfinder benannt:

Wiedenmann, Rudolf, Dr., 8500 Nürnberg; Hellmann, Klaus; Kleeberg, Wolfgang, Dr.; 8520 Erlangen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1951632

4.71 109 819/1948

4/90

Effekt in Hoch- und Niederdruckpolyäthylenen, teilkristallinen Polypropylenen und Polybuten-1.

Die erhaltenen Mischungen, die als Formmassen eingesetzt werden können und sich insbesondere für die Spritzgußverarbeitung eignen, weisen nicht nur ein stabiles mikrokristallines Gefüge bei erhöhtem Kristallisationsgrad auf, sondern auch verbesserte mechanische und - bei dielektrisch beanspruchten Formkörpern - auch verbesserte elektrische Eigenschaften auf. Schrumpflunker sind weitgehend vermieden. Sie sind thermisch stabil. Mit besonderem Vorteil werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Polyolefine auch zum Isolieren von Kabeln eingesetzt.

Die erhaltenen feinkristallinen Gefüge sind thermisch stabil, d.h. es tritt auch bei hohen Einsatztemperaturen im mikrokristallinen Festkörper keine Gefügevergrößerung ein. Ein weiterer Vorteil der Verbindungen gemäß der Erfindung ist der, daß sie thermisch stabil und im Polymeren leicht dispergierbar sind. Ferner weisen sie ein kleines elektrisches Moment auf. Sie werden so mit besonderem Vorteil in Polyolefinen eingesetzt, die in der Starkstrom- und Hochfrequenztechnik Verwendung finden.

Die Erfindungsgemäß verwendeten Diphthalimide lassen sich ohne Schwierigkeit durch Umsetzung von 2 Mol Phthalsäure- bzw. kernsubstituiertem Phthalsäureanhydrid und 1 Mol des betreffenden aliphatischen oder aromatischen Diamins in Isopropanol oder Eisessig, bzw. durch Schmelzreaktion, bei erhöhter Temperatur darstellen.

Geeignet sind Verbindungen, die aus kernhalogeniertem Phthalsäureanhydrid ($R_1-R_4 = \text{Cl oder Br bzw. } R_1-R_4 = \text{Cl oder Br und H}$) und aliphatischen bzw. aromatischen Diaminen darstellbar sind, beispielsweise N,N'-Äthylen-ditetrabromphthalimid, N,N'-Butylen-di-tetrachlorphthalimid, N,N'-Decamethylen-di-tetrachlorphthalimid, N,N'-p-Phenylene-ditetrachlorphthalimid, 4,4'-Di-tetrachlor-phthalimido-diphenyl, 4,4'-Di-tetrachlor-phthalimido-diphenylsulfid, 4,4'-Di-tetrachlor-phthalimido-dicyclohexyl-methan. Als besonders geeignet hat sich N,N'-Äthylen-di-tetrachlorphthalimid

erwiesen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wirken in partiell kristallinen Polyolefinen als Keimbildungsmittel, die zur Bildung sehr vieler und sehr kleiner Sphärolithe führen. Der Rekristallisationsbeginn geschmolzener, mit den erfindungsgemäßen Substanzen nukleierter Polyolefine liegt bei höheren Temperaturen und der Rekristallisationsprozeß verläuft schneller und führt zu einer gleichmäßigeren und feineren Kristallstruktur als ohne Zugabe dieser Keimbildungsmittel.

Es ist nicht notwendig, diese Substanzen auf Teilchengröße $\leq 1\mu$ zu bringen. Vorteilhaft lassen sie sich bei Partikelgrößen von 1 - 100 μ , bevorzugt 5 - 20 μ , einsetzen. Der besondere Vorzug dieser Substanzen liegt darin, daß sie bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen stark wirksam sind. Bevorzugt werden 0,1 - 1 %, bezogen auf das Polyolefin, verwendet.

Die Keimbildungsmittel können im Gemisch untereinander und auch mit anderen bekannten keimbildenden Substanzen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Diphthalimide sind bei Raumtemperatur fest und können in das Polyolefin durch irgendeines der üblichen Verfahren eingearbeitet werden, z.B. indem das Keimbildungsmittel als Pulver in einem Fluidmischer mit dem Polymeren trocken vermengt oder auch in einer geeigneten Flüssigkeit gelöst bzw. dispergiert dem Polyolefin zugesetzt und die Mischung dann in einem Extruder verarbeitet wird. Ebenso üblich ist das Verfahren, von dem Keimbildungsmittel z.B. in einem Banbury-Mischer, in einem Extruder oder auf der Walze ein Konzentrat in dem Polymeren herzustellen, um dieses dann bei der Verarbeitung dem reinen Polymeren zuzusetzen. Die gemäß der Erfindung verwendeten Verbindungen können auch direkt der Polymerschmelze zugegeben und in diese eingemischt werden.

Besonders vorteilhaft sind bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens flüssige indifferente Zusätze mit einem Siedepunkt \geq der Verarbeitungstemperatur des Polyolefins wie z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe.

Geeignete Polyolefine sind kristalline Olefine, Homo- und Mischpolymerisate von Olefinpolymeren, vorzugsweise Hoch- und Niederdruckpolyäthylen (Dichte 0,91 bis 0,98) und Polybuten-1.

Bei partiell kristallinem Polypropylen ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Keimbildungsmittel besonders günstig.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In einem Knetter wurden zu einem bei 180°C plastifizierten, handelsüblichen, isotaktischen Polypropylen (Schmelzindex i_5 ca. 6) jeweils 0,5 % nachstehend aufgeführter Keimbildner gegeben und zu homogenen Mischungen verarbeitet. Von den Mischungen wurde jeweils eine Probe zu einer Folie verpreßt und am Heiztisch eines Polarisationsmikroskops untersucht.

Die Bestimmung der Kristallisationstemperatur und der Kristallisationsgeschwindigkeit wurden mit einem Heiztischmikroskop unter polarisiertem Licht durchgeführt. Dazu wurde eine zu einer Folie verpreßte Probe des Polymeren auf dem Heiztisch auf 200°C erhitzt und dann um 4°C/min abgekühlt. Die Temperatur, bei der die ersten Sphärolithe sichtbar werden, wurde als Rekristallisationstemperatur festgehalten, während die Temperatur, bei der sich das Gefüge optisch nicht mehr verändert, als Kristallisationsende bezeichnet wurde. Die Differenz beider Temperaturen (Δt) ist ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit.

In Tabelle 1 sind die aus verschiedenen Mischungen erhaltenen Δt -Werte, die ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeiten darstellen, zusammengefaßt.

Tabelle 1

isotakt. Polypropylen + Keimbildner (je 0,5 %)	Δt -Wert °C	Gefügebau- bildung
Kontrollmaterial (ohne Zusatz)	14,0	große, gut aus- gebildete Sphärolithe
+ N,N'-Äthylen-di-tetrachlor- phthalimid	3,5	feines Gefüge
+ N,N'-Butylen-di-tetrachlor- phthalimid	4,0	feinstes Ge- füge
+ N,N'-Decamethylen-di-tetra- chlorphthalimid	9,5	feines Gefüge
+ N,N'-Äthylen-di-tetrabrom- phthalimid	2,5	feines Gefüge
+ 4,4'-Diphthalimido-diphenyl	8,5	feines Gefüge
+ 4,4'-Di-tetrachlor-phthalimido- diphenyl	5,5	feines Gefüge
- N,N'-p-Phenylen-di-tetrachlor- phthalimid	2,0	feines Gefüge
- 4,4'-Di-tetrachlorphthalimido- diphenyl-sulfid	3,5	feines Gefüge
- 4,4'-Di-tetrachlorphthalimido- dicyclohexyl-methan	5,5	feines Gefüge

Beispiel 2

In einem Knetzer wurden zu einem bei 160°C plastifizierten, handelsüblichen, isotaktischen Polybuten-(1) (Schmelzindex i_5 0,5) jeweils 0,5 % nachstehend aufgeführte Keimbildner gegeben und zu homogenen Mischungen verarbeitet. Von den Mischungen wurde jeweils eine Probe zu einer Folie verpreßt und am Heiztisch eines Polarisationsmikroskopes, wie oben beschrieben, untersucht. In Tabelle II sind die aus verschiedenen Mischungen erhaltenen Δt -Werte, die ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeiten darstellen, zusammengefaßt.

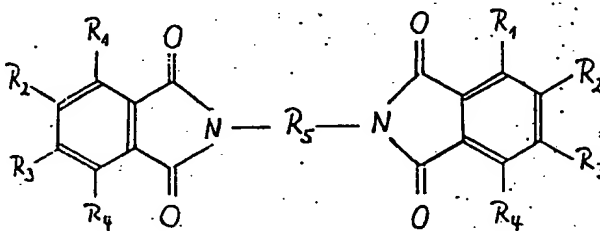
Tabelle II

isotakt. Polybuten-(1) + Keimbildner (je 0,5 %)	Δt -Wert °C	Gefüge- ausbildung
Kontrollmaterial (ohne Zusatz)	14,5	sehr große, gut ausge- bildete Sphärolithe
+ N,N'-Butylen-di-tetrachlorphthalimid	1,0	feines Ge- füge
+ N,N'-Äthylen-di-tetrachlorphthalimid	1,0	feines Ge- füge
+ 4,4'-Diphthalimido-diphenyl	0	mittelgroße S
+ N,N'-p-Phenylene-di-tetrachlor- phthalimid	6	mittelgroße S

2. Patentansprüche

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen stabiler feinkristalliner Gefüge in festen partiell kristallinen Polyolefinen durch Zugabe von 0,01 bis 10 % aromatische Carbonsäureimide und/oder N-substituierte aromatische Carbonsäureimide, bezogen auf das Polyolefingewicht, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen bekannten keimbildenden Substanzen, gemäß Patent (Anmeldung P 1 935 239.7; VPA 69/1114), dadurch gekennzeichnet, daß als N-substituierte aromatische Carbonsäureimide Diphthalimide der allgemeinen Formel



(R₁ bis R₄ = ein Wasserstoffatom, Halogenatom, Alkyl- oder Alkylenrest und R₅ einen Alkylenrest \geq (CH₂)₂, ein Cycloalkylen- oder Arylenrest) verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß N.N'-Äthylen-ditetrachlorphthalimid verwendet wird.